

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-172537

(43)公開日 平成10年(1998) 6月26日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

B

4/62

4/62

Z

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平8-337099

(22)出願日

平成8年(1996)12月17日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 浜野 浩司

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72)発明者 塩田 久

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72)発明者 白神 昭

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

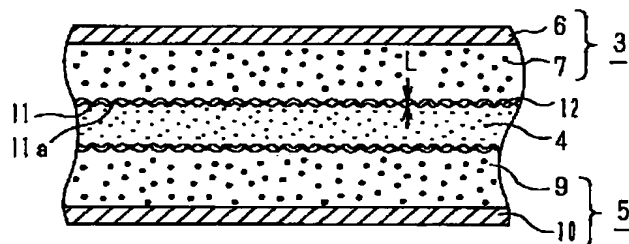
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 強固な外装缶を使用せず活物質層とセパレータ間の電氣的接続が維持でき、高エネルギー密度化、薄型化が可能な充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を得る。

【解決手段】 正極活物質層7と負極活物質層9のセパレータ4に隣合う面、及びセパレータ4の両活物質層7, 9との対向面の少なくとも二面に凸部及び凹部を形成し、3者を接着性樹脂層11により接合して密着させるとともに、セパレータ4と、凸部の接合面11aと凹部により形成された空隙12とにリチウムイオンを含む電解液を保持させ電氣的に接続する。



3:正極

10:負極集電体

4:セパレータ

11:接着性樹脂層

5:負極

11a:接合面

6:正極集電体

12:空隙

7:正極活物質層

L:深さ

9:負極活物質層

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極集電体に接合した正極活物質層と、負極集電体に接合した負極活物質層と、上記各活物質層の面と対向面を有し、かつリチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータとを備え、上記対向面またはこの対向面に隣合う上記各活物質層の面に形成された凸部および凹部と、上記各対向面とこの対向面に隣合う上記各活物質層の面とを接着性樹脂層により接合することにより形成された、上記凸部の接合面および上記凹部により形成され所定の深さを有する空隙と、この空隙に保持されたリチウムイオンを含む電解液とを有するリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 空隙の深さが、 $30\mu\text{m}$ 以下である請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 各面間の接合面の面積が、上記各対向面の総面積の $10\sim 30\%$ である請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 セパレータと正極および負極活物質層との接合強度が、それぞれ正極集電体と正極活物質層および負極集電体と負極活物質層の接合強度と同等以上である請求項1ないし3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 接着性樹脂層が多孔性である請求項1ないし4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】 接着性樹脂層が付着されていない空隙が形成されている請求項1ないし5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】 正極活物質層の一方の面、負極活物質層の一方の面およびセパレータの対向する二つの面の少なくとも二つの面に凸部および凹部を形成する工程、上記正極活物質層の一方の面、上記負極活物質層の一方の面および上記セパレータの対向する二つの面の少なくとも二つの面に接着性樹脂層を付着する工程、上記セパレータの各面に上記正極活物質層の一方の面および負極活物質層の一方の面を合わせて加圧し、上記凸部による接合面と上記凹部による所定の深さの空隙とを形成する工程を備えたリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項8】 局部的に接着性樹脂層を付着させ、上記接着性樹脂層が付着されていない空隙を形成するようにした請求項7記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電解質を保持するセパレータを挟んで正極および負極が対向してなるリチウムイオン二次電池に関するもので、詳しくは、正極および負極とセパレータとの電気的接続を改良し、強固な金属製の外装缶が不要で薄型等の任意の形態をとりうる電池構造および該構造を形成する製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 携帯用電子機器の小型・軽量化への要望は非常に大きく、その実現のためには電池の性能向上が不可欠である。そのため、近年、この電池性能の向上を図るために、種々の電池の開発、改良が進められている。電池に期待されている特性の向上には、高電圧化、高エネルギー密度化、耐高負荷化、任意形状化、安全性の確保などがある。中でもリチウムイオン電池は、現有する電池の中で最も高電圧、高エネルギー密度、耐高負荷が実現できる二次電池であり、現在でもその改良が盛んに進められている。

【0003】 このリチウムイオン二次電池はその主要な構成要素として、正極、負極及び両電極間に挟まれるイオン伝導層を有する。現在実用化されているリチウムイオン二次電池においては、正極にはリチウム-コバルト複合酸化物などの活物質粉末を電子電導体粉末とバインダー樹脂とで混合してアルミニウム集電体に塗布して板状としたもの、負極には炭素系の活物質粉末をバインダー樹脂と混合し銅集電体に塗布して板状としたものが用いられている。またイオン伝導層にはポリエチレンやポリプロピレンなどの多孔質フィルムをリチウムイオンを含む非水系の溶媒で満たしたものが使用されている。

【0004】 例えば図7は、特開平8-83608号公報に開示された従来の円筒型リチウムイオン二次電池の構造を示す断面模式図である。図7において、1は負極端子を兼ねるステンレス製の外装缶、2はこの外装缶1内に収納された電極体であり、電極体2は正極3、セパレータ4および負極5を渦巻状に巻いた構造になっている。この電極体2は、正極3、セパレータ4および負極5の各面間の電気的接続を維持するために外部からの圧力を電極体2に与える必要がある。そのため電極体2を強固な外装缶1に入れ、加圧することで上記各面間の接触を保っている。また角形電池では短冊状の電極体を束ねて角型の金属缶に入れるなどの方法により、外部から力を加えて押さえつける方法が行われている。

【0005】 上述のように現在の市販のリチウムイオン二次電池においては、正極と負極を密着させる方法として、金属等でできた強固な外装缶を用いる方法がとられている。外装缶がなければ電極体2の面間が剥離し、電気的な接続を維持することが困難になり、電池特性が劣化してしまう。一方、この外装缶の電池全体に占める重量および体積が大きいために電池自身のエネルギー密度を低下させるだけでなく、外装缶自身が剛直であるために電池形状が限定されてしまい、任意の形状とするのが困難である。

【0006】 このような背景のもと、軽量化や薄型化を目指し、強固な外装缶の不要なリチウムイオン二次電池の開発が進められている。上記外装缶の不要な電池の開発のポイントは、正極および負極とそれらに挟まれるイオン伝導層（セパレータ）との電気的な接続を外部から

力を加えることなく如何に維持するかということである。このような外力が不要な接合手段のひとつとして、樹脂などを用い正極および負極とセパレータとを密着させる手法が提唱されている。

【0007】例えば特開平5-159802号公報には、イオン伝導性の固体電解質層と正極及び負極を熱可塑性樹脂結着剤を用いて加熱により一体化する製造方法が示されている。この場合は正極および負極と固体電解質層とを一体化することによって電極間を密着させているので、外部から力を加えずとも正極および負極と固体電解質層間の電氣的接続が維持され電池として動作する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来のリチウムイオン二次電池は上記のように構成されており、正極および負極とセパレータ間の密着性、電氣的接続を確保するために強固な外装缶を用いたものでは、発電部以外である外装缶の電池全体に占める体積や重量の割合が大きくなり、エネルギー密度の高い電池を作製するには不利であるという問題点があった。また、正極および負極とセパレータを接着性樹脂を介して密着させる方法が考えられているが、例えば固体電解質（セパレータ相当部品）と正極および負極を単純に接着性樹脂を介して密着させる場合、接着性樹脂層の抵抗が大きいために電池セル内部のイオン伝導抵抗が増大し、電池特性が低下してしまうという問題点があった。

【0009】さらに、特開平5-159802号公報の例では正極および負極と固体電解質とが結着剤で接合されているが、正極および負極と固体電解質との界面が結着剤で覆われるので、例えば液体電解質を利用した場合に比べてイオン伝導性の点で不利である。たとえ、イオン伝導性を有する結着剤を用いるにしても、液体電解質と同等以上のイオン伝導性を有する材料は一般に見出されておらず、液体電解質を用いた電池と同程度の電池性能を得ることは困難であるなどの問題点があった。

【0010】本発明は、かかる課題を解決するために、本発明者らがセパレータと正極および負極との好ましい接着方法に関し鋭意検討した結果なされたもので、強固な外装缶を使用せずとも、正極および負極間のイオン伝導抵抗を増大させずに、正極および負極とセパレータ間とを密着させることができ、高エネルギー密度化、薄型化が可能で、任意の形態をとりうる充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウムイオン二次電池の第1の構成は、正極集電体に接合した正極活物質層と、負極集電体に接合した負極活物質層と、上記各活物質層の面と対向面を有し、かつリチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータとを備え、上記対向面

またはこの対向面に隣合う上記各活物質層の面に形成された凸部および凹部と、上記各対向面とこの対向面に隣合う上記各活物質層の面とを接着性樹脂層により接合することにより形成された、上記凸部の接合面および上記凹部により形成され所定の深さを有する空隙と、この空隙に保持されたリチウムイオンを含む電解液とを有するものである。

【0012】本発明のリチウムイオン二次電池の第2の構成は、第1の構成において、空隙の深さを30 μ m以下としたものである。

【0013】本発明のリチウムイオン二次電池の第3の構成は、第1または第2の構成において、各面間の接合面の面積が、上記各対向面の総面積の10～30%としたものである。

【0014】本発明のリチウムイオン二次電池の第4の構成は、第1ないし第3の構成のいずれかにおいて、セパレータと正極および負極活物質層との接合強度が、それぞれ正極集電体と正極活物質層および負極集電体と負極活物質層の接合強度と同等以上としたものである。

【0015】本発明のリチウムイオン二次電池の第5の構成は、第1ないし第4の構成のいずれかにおいて、接着性樹脂層を多孔性としたものである。

【0016】本発明のリチウムイオン二次電池の第6の構成は、第1ないし第5の構成のいずれかにおいて、接着性樹脂層が付着されていない空隙を形成するものである。

【0017】本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、正極活物質層の一方の面、負極活物質層の一方の面およびセパレータの対向する二つの面の少なくとも二つの面に凸部および凹部を形成する工程、上記正極活物質層の一方の面、上記負極活物質層の一方の面および上記セパレータの対向する二つの面の少なくとも二つの面に接着性樹脂層を付着する工程、上記セパレータの各面に上記正極活物質層の一方の面および負極活物質層の一方の面を合わせて加圧し、上記凸部による接合面と上記凹部による所定の深さの空隙とを形成する工程を備えたものである。

【0018】また、局部的に接着性樹脂層を付着させ、上記接着性樹脂層が付着されていない空隙を形成するようにしたものである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図1～図5に基づいて説明する。図1は本発明のリチウムイオン二次電池の一実施の形態を示す主要部断面模式図で、3は正極活物質層7を正極集電体6に接合してなる正極、5は負極活物質層9を負極集電体10に接合してなる負極、4は正極3と負極5間に配置され、リチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータであり、セパレータ4の両活物質層7、9との対向面と正極活物質層7及び負極活物質層9のセパレータ4の対向面に隣り合う（対

向する)面とには凸部及び凹部が形成されている。11はセパレータ4の対向面と隣り合う両活物質層7、9の面とを接合する接着性樹脂層で、当接する凸部に付着され3者を接合している。また、12は電極(即ち活物質層7、9)とセパレータ4間、凸部の接合面11aと凹部により形成された所定の深さLを有する空隙で、この空隙12にリチウムイオンを含む電解液が保持される。

【0020】この実施の形態では、正極及び負極活物質層7、9と電解質層となるセパレータの対向面に凹凸を形成し、凸部の接合面11aで接着性樹脂層11を介して電極とセパレータ間の密着性を確保でき、従来の電池では困難であった電極とセパレータ間の剥離抑制が可能となる。活物質層7、9とセパレータ4とを接着性樹脂により接合、密着させると同時に、両者間、凸部の接合面11aと凹部により形成される所定の深さを有する空隙12内部に電解液が保持されることにより、電極-電解質界面の良好なイオン伝導性を確保でき、イオン伝導抵抗を低減することができる。電極(正極及び負極)内部の活物質層中で起こるイオンの出入り量および対向する電極へのイオンの移動速度および移動量を従来の外装缶を用いたリチウムイオン電池程度にすることが可能となる。外力を加えずとも活物質層7、9とセパレータ4間の電氣的接続を維持できる。従って、電池構造を維持するための強固な外装缶が不要となり、電池の軽量化、薄型化が可能となり、任意の形態をとり得るとともに、従来の電解液を用いた電池と同程度の優れた充放電特性、電池性能が得られる。

【0021】また、活物質層7、9とセパレータ4間に、凸部の接合面11aと凹部により形成される空隙12の深さLは、電解液の伝導度により異なるが、通常使用される $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 程度の場合には、 $30\mu\text{m}$ 以下であれば、活物質層7、9とセパレータ4間のイオン伝導抵抗は充分小さくなり、液体電解質型電池に劣らない高負荷率での使用が可能となるので、 $30\mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。また、空隙12の深さLを $10\mu\text{m}$ 以下にすることにより、反応種の拡散がより容易に進むため、イオン伝導抵抗のより一層の低減を図ることができるので、 $10\mu\text{m}$ 以下に調整するのがより望ましい。さらに、一般に、電極反応の起こる活物質層7、9表面には溶液を攪拌しても数 μm の付着層(拡散層)が存在すると言われており、空隙12の深さLをこれ以下に調整することにより、反応種の拡散が最も容易に進むと考えられることから、空隙12の深さLを数 μm 以下とするのが最も望ましい。

【0022】また、接合面11aの面積を、活物質層7、9とセパレータ4とが対向する各対向面の総面積の30%以下とすることにより、活物質層7、9とセパレータ4間のイオン伝導抵抗の上昇を抑制でき、従来の液体電解質型電池に劣らない高負荷率での使用が可能となるので30%以下とするのが望ましい。ところが、接合

面11aの面積を10%未満とするとセパレータ4と正極および負極活物質層7、9との接合強度が弱くなるので、各面間の接合面11aの面積は、各対向面の総面積の10%~30%とするのが望ましく、20%程度に調整するのが最も望ましい。

【0023】また、正極および負極活物質層7、9とセパレータ4間の接合強度が充分に大きい場合には、正極および負極活物質層7、9とセパレータ4間の剥離よりも正極および負極の破壊(活物質層と集電体の剥離)の方が優先的に起こるため、セパレータ4と正極および負極活物質層7、9との接合強度を、それぞれ正極集電体6と正極活物質層7および負極集電体10と負極活物質層9の接合強度と同等以上とすることが望ましい。

【0024】また、接着性樹脂層11を多孔性とすることにより、接着性樹脂層、接合部におけるイオン伝導抵抗の低減を図ることができ、電極間の抵抗の低減が可能となる。さらに、たとえ接合面11a、セパレータ4の両面(対向面)あるいはこの対向面に隣合う活物質層7、9の面全面に接着性樹脂層11が付着されていても接着性樹脂層11の微小孔を介してイオン伝導性を確保できるので、接着性樹脂層11の塗布が容易になる。

【0025】さらに、接着性樹脂層11が付着されていない空隙を形成することにより、イオン伝導抵抗をさらに低減することができる。

【0026】そして、上記のように構成されたリチウムイオン二次電池は、正極活物質層7、負極活物質層9の各々方の面およびセパレータ4の対向する二つの面の少なくとも二つの面に凸部および凹部を形成する工程、正極活物質層7、負極活物質層9の各々方の面およびセパレータ4の対向する二つの面の少なくとも二つの面に樹脂層を付着する工程、セパレータ4の各面に正極活物質層7の一方の面および負極活物質層9の一方の面を合わせて加圧し、凸部による接合面11aと凹部による所定の深さの空隙12とを形成する工程を施すことにより製造される。

【0027】その際、局部的に、特に凸部に対応する部分に接着性樹脂層を付着させ、接着性樹脂層11が付着されていない空隙12を形成すると良い。

【0028】なお、局部的に接着性樹脂層11を付着させる手段、セパレータ4両面に短時間で大量に接着性樹脂を塗布する方法としては下記のような方法がある。図2は表面に微小穴を有する回転ロールを用いた接着性樹脂の塗布方法を示す説明図で、(a)は上方から、(b)は側方から見たところである。表面に微小穴13aを有する回転ロール13の内部に接着性樹脂を充填し、加圧器16で回転ロール13内部に圧力を加えることにより微小穴13aから接着性樹脂を流出させる。同時にセパレータロール15から供給されるセパレータ材14を移動させながら回転ロール13全体を回転させることにより、セパレータ材14両面に接着性樹脂17を点状に塗布す

る。

【0029】また、図3の説明図に示すような、点状あるいは線状に空孔を開けたスクリーンと回転ロールを用いる接着性樹脂の塗布方法がある。点状に空孔19aを開けたキャタピラ状のスクリーン19をセパレータ材14表面近傍に設置し、接着性樹脂滴下口20から接着性樹脂17を移動するセパレータ材14の上に配置したスクリーン19上に滴下して供給し、供給された接着性樹脂を回転ロール21で圧延することにより、スクリーン19の空孔19aの形状を反映した接着性樹脂17のパターンをセパレータ材14に転写する。これらを少なくとも2台セパレータ材14の両面に配設することにより、セパレータ材14の両面に接着性樹脂を点状に塗布することができる。

【0030】また、図4はスプレーガンを用いる接着性樹脂の塗布方法を示す説明図である。点状、線状あるいは格子状に空孔を開けたキャタピラ状のスクリーン26をセパレータ材14表面近傍に設置し、液体の接着性樹脂または接着性樹脂を溶媒に溶解させた接着性樹脂液をスプレーガン23に充填した後に、スクリーン26を介してセパレータ材14上に噴霧する。これにより、セパレータ材14上にスクリーン26の空孔に即した形状、例えば点状に接着性樹脂17が付着する。このスプレーガン23をセパレータ材14両面にそれぞれ少なくとも1台以上並べ、セパレータ材14を移動させながら接着性樹脂液を連続的に噴霧させることにより、セパレータ材14両面に接着性樹脂を点状に塗布することができる。なお、スクリーン26の代わりに網等を用いてもよい。

【0031】また、図5の説明図に示すように、セパレータ材14上に接着性樹脂液を充填した少なくとも1個以上のディスペンサー28を配置し、セパレータ27の移動に合わせて接着性樹脂液を断続的に滴下させることにより、点状に接着性樹脂を塗布するようにしてもよい。なお、同図(a)は上方から、(b)は側方から見たところである。

【0032】本発明に供される活物質としては、正極においては例えば、リチウムと、コバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属との複合酸化物、リチウムを含むカルコゲン化合物、あるいはこれらの複合化合物、さらに上記複合酸化物、リチウムを含むカルコゲン化合物、あるいはこれらの複合化合物に各種の添加元素を有するものが用いられ、負極においては易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、ポリアセン、ポリアセチレンなどの炭素系化合物、ピレン、ペリレンなどのアセン構造を含む芳香族炭化水素化合物が好ましく用いられるが、電池動作の主体となるリチウムイオンを吸蔵、放出できる物質ならば使用可能である。また、これらの活物質は粒子状のものが用いられ、粒径としては、0.3~20 μ mのものが使用可能であり、特に好ましくは0.3~5 μ mのもので

ある。

【0033】また、活物質を電極板化するために用いられるバインダー樹脂としては、電解液に溶解せず電極積層体内部で電気化学反応を起こさないものであれば使用可能である。具体的にはフッ化ビニリデン、フッ化エチレン、アクリロニトリル、エチレンオキシドなどの単体重合体または共重合体、エチレンプロピレンジアミンゴムなどが使用可能である。

【0034】また、集電体は電池内で安定な金属であれば使用可能であるが、正極ではアルミニウム、負極では銅が好ましく用いられる。集電体の形状としては箔状、網状、エキスパンドメタル等が使用可能であるが、網状やエキスパンドメタルなどの空隙面積の大きいものが接着後の電解液保持を容易にする点から好ましい。

【0035】また、セパレータは電子絶縁性の多孔質膜、網、不織布等、充分な強度を有するものであればどのようなものでも使用可能である。材質は特に限定しないが、ポリエチレン、ポリプロピレンが接着性および安全性の観点から望ましい。

【0036】また、イオン伝導体として用いる電解液に供する溶剤、電解質塩としては、従来の電池に使用されている非水系の溶剤及びリチウムを含有する電解質塩が使用可能である。具体的にはジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチルなどのエステル系溶剤の単独液、及び前述の同一溶剤同士あるいは異種溶剤からなる2種の混合液が使用可能である。また電解液に供する電解質塩は、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などが使用可能である。

【0037】また、集電体と電極の接着に用いられる接着性樹脂は、電極とセパレータの接着に用いられる接着性樹脂と同様、電解液には溶解せず電池内部で電気化学反応を起こさないものが使用可能であり、多孔質膜になるものであればより望ましい。具体的にはフッ化ビニリデン、4-フッ化エチレンなどのフッ素分子を分子構造内に有する重合体、あるいはポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどとの混合物などが使用可能である。

【0038】

【実施例】以下、実施例を示し本発明を具体的に説明するが、勿論これらにより本発明が限定されるものではない。

実施例1. まず、正極の作製について説明する。 LiC_6O_2 を87重量部、黒鉛粉を8重量部、ポリフッ化ビニリデンを5重量部をN-メチルピロリドンに分散させることにより調製した正極活物質ペーストを、ドクターブレード法にて厚さ300 μ mに塗布して活物質薄膜を形成した。その上部に正極集電体となる厚さ30 μ mの

アルミニウム網を載せ、さらにその上部に再度ドクターブレード法で厚さ300 μ mに調整した正極活物質ペーストを塗布して正極集電体と正極活物質ペーストとの積層体を作製した。この積層体を60℃の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にした後、回転ロールを用い、ロール間の隙間を400 μ mに調整して積層体を厚さ400 μ mに圧延することにより、正極活物質層7表面に凹凸形状を有する正極を作製した。集電体として平坦なアルミ箔ではなくアルミニウム網を挟むことにより正極活物質層7表面に網の形状を反映した凹凸を作り出すことができる。なお、この圧延工程において、回転ロール間の隙間の大きさを調整することにより電極の厚み、凹凸の程度を調整することができる。また、正極集電体となる網の形状（メッシュの線径、目の粗さ、空孔度等）を変えることにより正極活物質層7表面に形成される凹凸の形状を変えることができる。この正極を電解液に浸漬させた後に正極活物質層と正極集電体との剥離強度を測定したところ、20～25gf/cmの値を示した。

【0039】次に負極の作製について説明する。メソフューズマイクロピーズカーボン（商品名：大阪ガス製）を95重量部、ポリフッ化ビニリデンを5重量部をN-メチルピロリドン（NMPと略記する）に分散して作製した負極活物質ペーストを、ドクターブレード法にて厚さ300 μ mに塗布して活物質薄膜を形成した。その上部に、負極集電体となる厚さ20 μ mの銅網を載せ、さらにその上部に再度ドクターブレード法で厚さ300 μ mに調整した負極活物質ペーストを塗布して負極集電体と負極活物質ペーストとの積層体を作製した。この積層体を60℃の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にした後、回転ロールを用い、ロール間の隙間を400 μ mに調整して積層体を厚さ400 μ mに圧延することにより密着させて、負極活物質層9表面に凹凸形状を有する負極を作製した。正極と同様、集電体として平坦な銅箔ではなく銅網を挟むことにより負極活物質層9表面には網の形状を反映した凹凸を作り出すことができる。この負極を電解液に浸漬させた後に負極活物質層と負極集電体との剥離強度を測定したところ、10～15gf/cmの値を示した。

【0040】上記正極及び負極をセパレータに接合した電極積層体の作製について説明する。まず、ポリフッ化ビニリデンを5重量部、N-メチルピロリドン（以下NMPと略記する）を95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着性樹脂液を作製した。次いでセパレータとして用いるセパレータ材のロール状に束ねられた幅12cm、厚さ25 μ mの多孔性のポリプロピレンシート（ヘキスト製商品名セルガード#2400）の両面に上記のように調製した接着性樹脂液を塗布した。接着性樹脂の塗布は図2に示すように微小穴13aを有する回転ロール13を用いて行

った。まず、セパレータロール15からセパレータ材14を取り出し、その両面を表面に微小穴13aを有する回転ロール13で挟み込んだ。この回転ロール13内部には上記の接着性樹脂液が充填されており、その表面の微小穴13aから接着性樹脂液が染み出す構造となっている。そして、この微小穴13aを有する回転ロール13内部に圧力をかけると同時に回転させることにより、セパレータ材14の両面に点状に接着性樹脂17を塗布することができた。また接着性樹脂の付着量は、回転ロール13内部の圧力を調整し微小穴13aからの吐出量を変えることにより調節ができた。その後、樹脂液が乾燥する前に、正極および負極活物質層7、9それぞれがセパレータを挟んで対向するように密着させ、貼り合わせることで電極積層体を作製した。貼りあわせた電極積層体を60℃の温風乾燥機に2時間入れNMPを蒸発させた。接着性樹脂層17はNMPが蒸発することによりセパレータ側から正極及び負極側へ連通した孔を有する多孔質の膜（接着性樹脂層）となる。この接着性樹脂層の厚みは1 μ m程度とした。続いて、この電極積層体に炭酸エチレンと炭酸ジエチルを溶媒とし、LiPF₆を溶質とする電解質溶液を注入した。この段階で正極活物質とセパレータ、負極活物質とセパレータの剥離強度を測定したところ、その強度はそれぞれ25～30gf/cm、15～20gf/cmであった。

【0041】この電解液注入後の電極積層体をアルミラミネートフィルムでパックし、熱融着して封口処理を行うことにより、リチウムイオン二次電池が完成した。図6はこの発明のリチウムイオン二次電池の一実施例を示す断面模式図である。30は外装のアルミラミネートパック、8は外装アルミラミネートパックに封入された電極積層体である。電極積層体8は正極3、セパレータ4、負極5から構成されている。上述したように、このリチウムイオン二次電池では正極3、セパレータ4、負極5はセパレータ4の両活物質層7、9との対向面と正極活物質層7及び負極活物質層9のセパレータ4の対向面に隣り合う面に凸部と凹部が形成されており、凸部の接合面11aに付着された接着性樹脂層11により密着されており、凸部の接合面11aと凹部により形成される（電極とセパレータを密着させる際に表面の凹凸に応じて生じる）空隙12にリチウムイオンを含む電解液が保持される。活物質層7、9およびセパレータ4が接着性樹脂層12で覆われ尽くされることなく、また空隙12には電解液が保持されることにより、活物質層7、9およびセパレータ4間の内部抵抗の上昇が抑制され、良好なイオン伝導性が確保され、かつ接着性樹脂層11による凸部の接合面11aで活物質層7、9とセパレータ4との接着強度が保たれるので、外部からの加圧を必要としない、即ち強固な外装缶を必要としない、薄型、軽量で、充放電特性に優れた電池が得られた。

【0042】実施例2. 実施例1に示した接着性樹脂層

11として、ポリフッ化ビニリデンの代わりに下記記載の化合物を同一組成比率でN-メチルピロリドンと混合することにより調製した、粘性のある接着性樹脂液を用いた。

ポリテトラフルオロエチレン

フッ化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体

ポリフッ化ビニリデンとポリアクリロニトリルの混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキシドの混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリエチレンテレフタレート混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリメタクリル酸メチルの混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリスチレンの混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリプロピレンの混合物

ポリフッ化ビニリデンとポリエチレンの混合物

【0043】これらの接着性樹脂液を用い、上記実施例1と同様の方法で電極積層体8を作製した。この電極積層体8において、正極活物質層7とセパレータ4、負極活物質層9とセパレータ4の剥離強度を測定したところ、その強度はそれぞれ15〜70gf/cm、10〜70gf/cmの範囲に収束した。さらに上記実施例1と同様の方法で電解液を保持し、アルミラミネートフィルムでパックして封口処理することにより、リチウムイオン二次電池を作製した。上記実施例1と同様、薄型、軽量で、充放電特性に優れた電池が得られた。

【0044】実施例3．正極活物質ペーストを、厚さ30μm、開口率70%のアルミニウム網上にドクターブレード法で厚さ300μmになるように塗工し、60℃の乾燥機中で60分間放置後、さらに厚さ250μmになるように再度プレスし正極3を作製した。この方法によって上記実施例1の正極3の正極活物質層7側の接着面（セパレータ4と隣合う面）に形成される凸凹の山部と谷部の差、即ち凸部の接合面11aと凹部により形成される空隙の深さLが10μm以下となった。さらに負極5も銅網を用いて同様の方法で作製し、次に実施例1と同様の方法で接着性樹脂を点状に局部的に塗布した後に、正極3とセパレータ4と負極5を密着させて電極積層体を作製した。この実施例の電極積層体8は、空隙の深さLを10μm以下に調整しているので、反応種の拡散がより容易に進み、活物質層7、9とセパレータ界面のイオン伝導抵抗の低減を図ることができるので、これを用いたリチウムイオン二次電池では従来の液体電解質型電池に劣らない高負荷率での使用が可能となった。空隙12の深さLは、正極及び負極形成時の圧延時の加圧力、網の線径等により調節できる。

【0045】実施例4．正極活物質ペーストを、厚さ30μm、開口率80%のアルミニウム網上にドクターブレード法で厚さ300μmになるように塗工し、60℃の乾燥機中で60分間放置後、さらに厚さ200μmになるように再度プレスし、活物質層7表面に凸部と凹部

が形成された正極3を作製した。また負極5も同様の方法で銅網を用いて作製した。負極活物質層9表面にも凸部と凹部が形成されている。次に実施例1と同様の方法で接着性樹脂を塗布した後に、正極3とセパレータ4と負極5を密着させて電極積層体8を作製した。この方法によって接合面11aの面積を活物質層7、9それぞれの総面積の20%に調節した。接着性樹脂層の被覆部分が20%であることから、活物質層7、9間のイオン伝導抵抗の上昇を抑制でき、従来の液体電解質型電池に劣らない高負荷率での使用が可能となった。なお、接合面11aの面積は、網の線径、空孔度等により調整される活物質層7、9、セパレータ4表面の形状や、接着性樹脂の塗布（付着）状態によって調整できる。

【0046】実施例5．正極活物質ペーストを、厚さ30μm、開口率80%のアルミ製パンチングメタル集電基材上にドクターブレード法で厚さ300μmになるように塗工し、60℃の乾燥機中で60分間放置後、さらに厚さ250μmになるように再度プレスし、活物質層7表面に凸部と凹部が形成された正極3を作製した。また負極5も同様の方法で銅製のパンチングメタルを用いて活物質層9表面に凸部と凹部を形成し作製した。次に実施例1と同様の方法で接着性樹脂を塗布した後に、正極3とセパレータ4と負極5を密着させて電極積層体8を作製した。その際に、凸部の接合面11aと凹部により活物質層7、9とセパレータ4間に形成される空隙12の深さLを10μm以下になるように調節した。空隙の深さLは電極形成時の圧延時の加圧力、パンチングメタルの開口率、孔の形状等により調整できる。空隙の深さを10μm以下に調整することによって反応種の拡散がより容易に進むため、活物質層7、9とセパレータ4のイオン伝導抵抗の低減を図ることができ、従来の液体電解質型電池に劣らない高負荷率での使用が可能となった。

【0047】実施例6．正極活物質ペーストを、厚さ30μm、開口率80%のアルミ製パンチングメタル集電基材上にドクターブレード法で厚さ300μmになるように塗工し、60℃の乾燥機中で60分間放置後、さらに厚さ200μmになるように再度プレスし、活物質層7表面に凸部と凹部が形成された正極3を作製した。また負極5も同様の方法で銅製のパンチングメタルを用いて活物質層9表面に凸部と凹部を形成し作製した。次に実施例1と同様の方法で接着性樹脂を塗布した後に、正極3とセパレータ4と負極5を密着させて電極積層体8を作製した。この方法によって活物質層7、9とセパレータ間の接合面11aの面積を各活物質層7、9の総面積の20%に調節したので、活物質層7、9とセパレータ間のイオン伝導抵抗の上昇を抑制でき、換言すると低減することができ、従来の液体電解質型電池に劣らない高負荷率での使用が可能となった。

【0048】実施例7．正極活物質ペーストを、厚さ3

0 μm のアルミニウム箔集電基材上にドクターブレード法で厚さ300 μm になるように塗工し、60℃の乾燥機中で60分間放置後、厚さ30 μm 、開口率20%のエキスパンドメタルを活物質ペースト表面にプレスし、そのエキスパンドメタルを取り除くことによって活物質層7表面に深さ30 μm の凹凸を形成した後、さらに全体の厚さが250 μm になるように再度プレスして正極3を作製した。また負極5も同様の方法で銅箔集電基材を用いて作製した。次に実施例1と同様の方法で接着性樹脂を塗布した後に、正極3とセパレータ4と負極5を密着させて電極積層体8を作製した。その際に、活物質層7、9とセパレータ4間に活物質層7、9表面の凹部により形成される空隙10の深さLを10 μm 以下になるように調節した。空隙の深さLを10 μm 以下に調整することによって反応種の拡散がより容易に進むため、活物質層7、9とセパレータ4間のイオン伝導抵抗の上昇を抑えることができ、液体電解質型電池に劣らない高負荷率での使用が可能となった。

【0049】実施例8. 正極活物質ペーストを、厚さ30 μm のアルミニウム箔集電基材上にドクターブレード法で厚み300 μm になるように塗工し、60℃の乾燥機中で60分間放置後、厚さ30 μm 、開口率20%のパンチングメタルを活物質ペースト表面にプレスし、そのパンチングメタルを取り除くことによって電極表面に深さ30 μm の凹凸を形成した後、さらに全体の厚さが250 μm になるように再びプレスし、正極を作製した。また負極5も同様の方法で銅箔集電基材を用いて作製した。次に実施例1と同様の方法で接着性樹脂を塗布した後に、正極3とセパレータ4と負極5を密着させて電極積層体8を作製した。この方法によって活物質層7、9とセパレータ4間の接合面11aの面積を活物質層7、9全体の面積の20%に調節したので、活物質層7、9とセパレータ4間のイオン伝導抵抗の上昇を抑えることができ、従来の液体電解質型電池に劣らない高負荷率での使用が可能となった。

【0050】実施例9. 図3に示すように、セパレータ材14として用いるロール状に束ねられた幅12cm厚さ25 μm の多孔性のポリプロピレンシート（ヘキスト製商品名セルガード#2400）を取り出し、直径100 μm の点状に空孔19aを開けたキャタピラ状スクリーン19をセパレータ材14上に押しつけた。スクリーン19上に実施例1に示した接着性樹脂液を滴下し、塗着ロール21で接着性樹脂をスクリーン上から圧延することにより、点状に接着性樹脂液をセパレータ上に転写塗布することができた。次にセパレータ材を180度捻り、未塗着面側に接着性樹脂を転写塗布することによりセパレータ材14両面に接着性樹脂17を塗着することができた。実施例2で示した接着性樹脂液を用いた場合にも同様に、良好にセパレータ材14の両面に点状に接着性樹脂液を塗布することができた。このようにして、

接着性樹脂層を付着したセパレータ材14を用いても、上記実施例1～9と同様の優れた特性のリチウム二次電池が得られた。

【0051】実施例10. 図4に示すように、セパレータ材14として用いるロール状に束ねられた幅12cm、厚さ25 μm の多孔性のポリプロピレンシート（ヘキスト製セルガード#2400）を取り出し、点状に空孔を開けた2台のキャタピラ状スクリーン26でセパレータ材14を挟み込んだ。次に実施例1で示した接着性樹脂液を充填したスプレーガンを用いて接着性樹脂液をセパレータ材14に噴霧した。噴霧によりセパレータ材14の両側表面に均一に点状に接着性樹脂液を塗布することができた。また接着性樹脂の付着量は噴霧速度を変えることにより調節ができた。実施例2で示した接着性樹脂液を用いた場合にも同様に、セパレータ材14の両面に点状に接着性樹脂液を良好に塗布することができた。同様に、このようにして接着性樹脂層を付着させたセパレータを用いて優れた特性のリチウム二次電池が得られた。

【0052】実施例11. 図5に示すように、セパレータ材14として用いるロール状に束ねられた幅12cm、厚さ25 μm の多孔性のポリプロピレンシート（ヘキスト製セルガード#2400）を取り出し、セパレータ材14の両面に配置した片側8個、計16個のディスペンサー28内に実施例1に示した接着性樹脂液を充填した。この接着性樹脂液をセパレータ材14の移動と同時にセパレータ材14面に断続的に滴下することにより、接着性樹脂液を点状に塗着することができた。実施例2で示した接着性樹脂液を用いた場合にも同様に、良好にセパレータ材14の両面に接着性樹脂液を塗布することができた。同様に、このようにして接着性樹脂層を付着させたセパレータ材14を用いて優れた特性のリチウム二次電池が得られた。

【0053】

【発明の効果】本発明のリチウムイオン二次電池の第1の構成においては、正極集電体に接合した正極活物質層と、負極集電体に接合した負極活物質層と、上記各活物質層の面と対向面を有し、かつリチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータとを備え、上記対向面またはこの対向面に隣合う上記各活物質層の面に形成された凸部および凹部と、上記各対向面とこの対向面に隣合う上記各活物質層の面とを接着性樹脂層により接合することにより形成された、上記凸部の接合面および上記凹部により形成され所定の深さを有する空隙と、この空隙に保持されたリチウムイオンを含む電解液とを有するので、凸部の接合面により正極および負極活物質層とセパレータとの密着性が確保できるとともに、凹部による空隙に保持された電解液により、正極および負極活物質層とセパレータ間の良好なイオン伝導性を確保できるので、高エネルギー密度化、薄型化が可能で任意の形態をとりう

る充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られる効果がある。

【0054】本発明のリチウムイオン二次電池の第2の構成においては、第1の構成において、空隙の深さを $30\mu\text{m}$ 以下としたので、反応種の拡散が容易に進み、正極および負極活物質層とセパレータ間のイオン伝導抵抗の低減を図ることができ、従来の液体電解質型電池に劣らない高負荷率での使用が可能となる。

【0055】本発明のリチウムイオン二次電池の第3の構成においては、第1または第2の構成において、各面間の接合面の面積を上記各対向面の総面積の $10\sim30\%$ としたので、正極および負極活物質層とセパレータ間のイオン伝導抵抗の上昇を抑制でき、従来の液体電解質型電池に劣らない高負荷率での使用が可能となる。

【0056】本発明のリチウムイオン二次電池の第4の構成においては、第1ないし第3の構成のいずれかにおいて、セパレータと正極および負極活物質層との接合強度が、それぞれ正極集電体と正極活物質層および負極集電体と負極活物質層の接合強度と同等以上としたので、活物質層とセパレータ間の剥離よりも電極の破壊（活物質層と集電体の剥離）の方が優先的に起こる。強固な外装缶を用いずとも活物質層とセパレータの密着性を十二分に確保、維持できる。

【0057】本発明のリチウムイオン二次電池の第5の構成においては、第1ないし第4の構成のいずれかにおいて、接着性樹脂層を多孔性としたので、正極および負極間の抵抗を低く保つことができる。

【0058】本発明のリチウムイオン二次電池の第6の構成においては、第1ないし第5の構成のいずれかにおいて、接着性樹脂層が付着されていない空隙を形成したので、さらなるイオン伝導抵抗の上昇を抑えることができる。

【0059】本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法においては、正極活物質層の一方の面、負極活物質層の一方の面およびセパレータの対向する二つの面の少な

* くとも二つの面に凸部および凹部を形成する工程、上記正極活物質層の一方の面、上記負極活物質層の一方の面および上記セパレータの対向する二つの面の少なくとも二つの面に接着性樹脂層を付着する工程、上記セパレータの各面上に上記正極活物質層の一方の面および負極活物質層の一方の面を合わせて加圧し、上記凸部による接合面と上記凹部による所定の深さの空隙とを形成する工程を備えたものとすることにより、優れたリチウムイオン二次電池が、簡便に、作業性良く得られる効果がある。

10 【0060】また、その製造に際し、局部的に接着性樹脂層を付着させ、接着性樹脂層が付着されていない空隙を形成することにより、電池内部の正極および負極間の抵抗を低く保つことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のリチウムイオン二次電池の一実施の形態を示す主要部断面模式図である。

【図2】 本発明の一実施の形態に係る微小孔を有するロールによる接着性樹脂液塗付方法を示す説明図である。

20 【図3】 本発明の一実施の形態に係るスクリーン印刷による接着性樹脂液塗付方法を示す説明図である。

【図4】 本発明の一実施の形態に係るスプレーガンとスクリーンによる接着性樹脂液塗付方法を示す説明図である。

【図5】 本発明の一実施の形態に係るディスペンサによる接着性樹脂液塗付方法を示す説明図である。

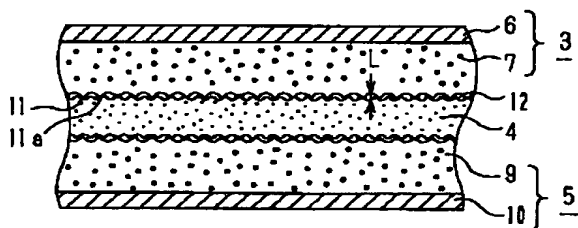
【図6】 本発明の一実施例のリチウムイオン二次電池を示す断面模式図である。

30 【図7】 従来のリチウムイオン二次電池の一例を示す断面模式図である。

【符号の説明】

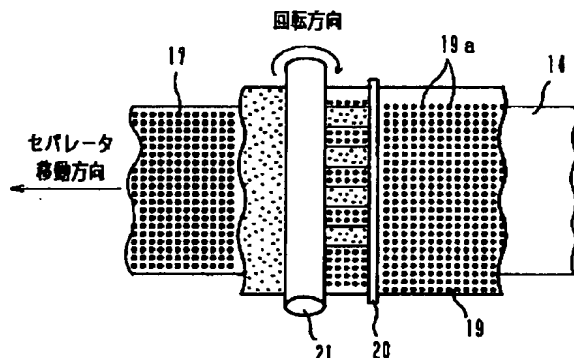
3 正極、4 セパレータ、5 負極、6 正極集電体、7 正極活物質層、9 負極活物質層、10 負極集電体、11 接着性樹脂層、11a 接合面、12 空隙、L 空隙の深さ。

【図1】

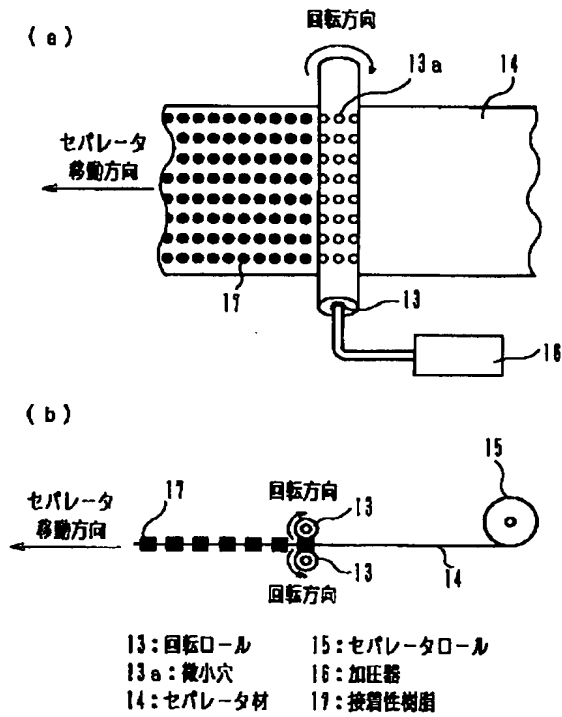


- | | |
|-----------|------------|
| 3: 正極 | 10: 負極集電体 |
| 4: セパレータ | 11: 接着性樹脂層 |
| 5: 負極 | 11a: 接合面 |
| 6: 正極集電体 | 12: 空隙 |
| 7: 正極活物質層 | L: 深さ |
| 9: 負極活物質層 | |

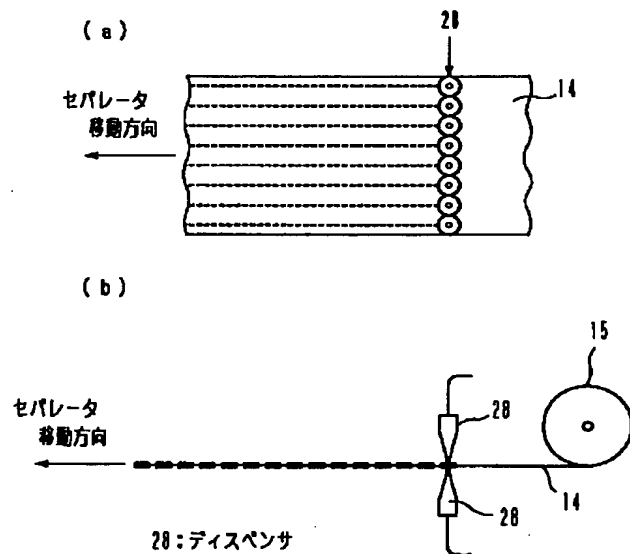
【図3】



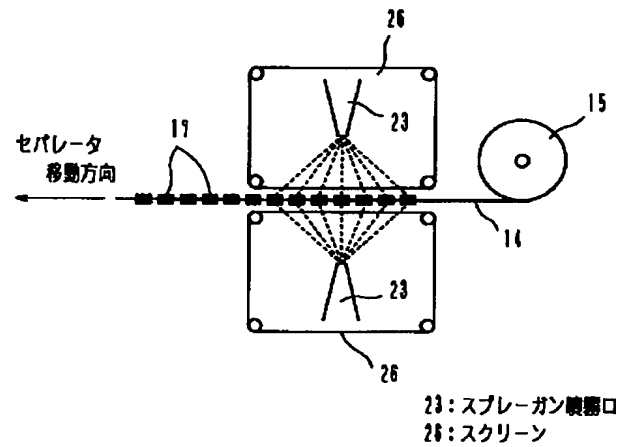
【図2】



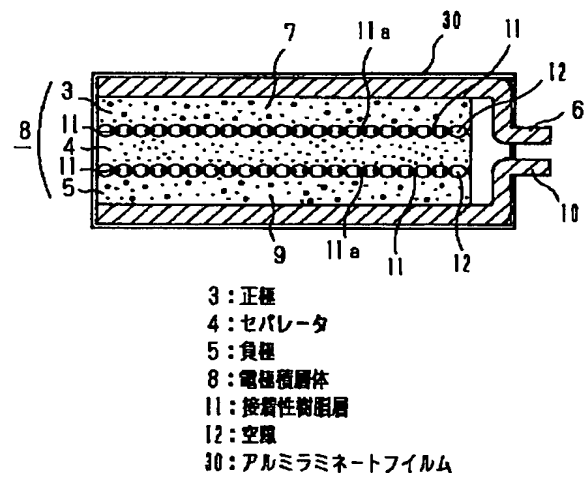
【図5】



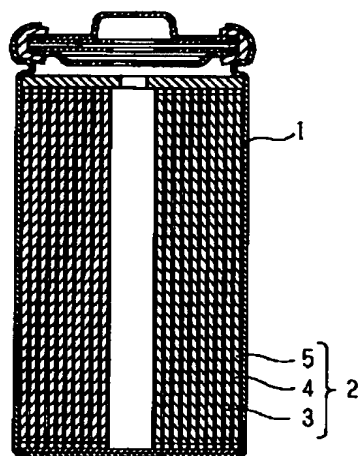
【図4】



【図6】



【図 7】



- 1: 外装缶
 2: 電極体
 3: 正極
 4: セパレータ
 5: 負極

フロントページの続き

(72)発明者 相原 茂
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
 菱電機株式会社内
 (72)発明者 吉田 育弘
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
 菱電機株式会社内

(72)発明者 村井 道雄
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
 菱電機株式会社内
 (72)発明者 犬塚 隆之
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
 菱電機株式会社内